

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157451

(43)Date of publication of application : 03.06.1994

(51)Int.Cl.

C07C271/20

C08F 20/36

C09D 4/00

C09J 4/00

(21)Application number : 04-308844

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 18.11.1992

(72)Inventor : SUZUKI YORIYUKI

SASAGAWA KATSUYOSHI

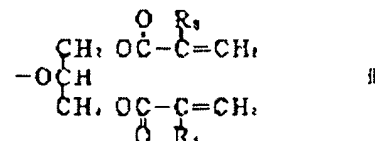
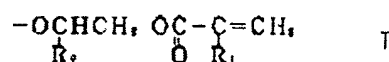
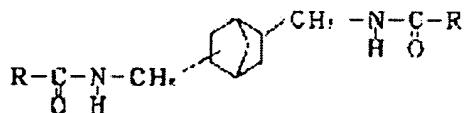
(54) NEW POLYMERIZABLE MONOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new compound useful as a raw material for transparent resin, paint, adhesive, ink, etc.

CONSTITUTION: The compound of formula I [R is group of formula II or formula III (R1 to R4 are H or methyl)]. The compound can be produced by reacting norbornene diisocyanate with an acrylate compound (e.g. 2-hydroxyethyl (meth) acrylate) in the absence of solvent or in a solvent (e.g. hexane) at 30-90°C.

The amount of the acrylate compound is 1.8-2.2mol based on 1mol of the norbornene diisocyanate. The resin produced by using the polymerizable monomer of formula I has excellent softness and toughness and is resistant to yellowing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3377812

[Date of registration] 06.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

特開平6-157451

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 7 C 271/20 | | 7188-4H | | |
| C 0 8 F 20/36 | MMW | 7242-4 J | | |
| C 0 9 D 4/00 | P D Z | 7921-4 J | | |
| C 0 9 J 4/00 | J B K | 7921-4 J | | |

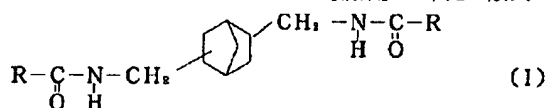
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

| | | | |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-308844 | (71)出願人 | 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)11月18日 | (72)発明者 | 鈴木 順行 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 笹川 勝好 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |

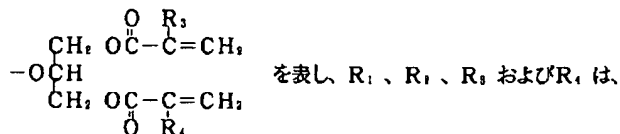
(54)【発明の名称】 新規な重合性単量体

(57) 【要約】

* * 【構成】 下記一般式（I）で表される重合性単量体。



(式中、Rは $-\text{OCHCH}_2$ 、 $\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2$ または



各々独立して、水素原子またはメチル基を表す)

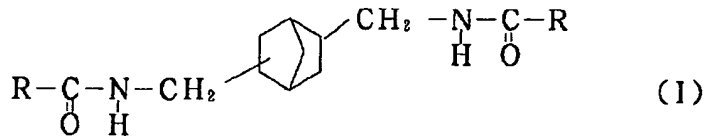
【効果】 この単量体は、黄変性がなく、透明な樹脂、塗料、接着剤用として、極めて有用である。

【特許請求の範囲】

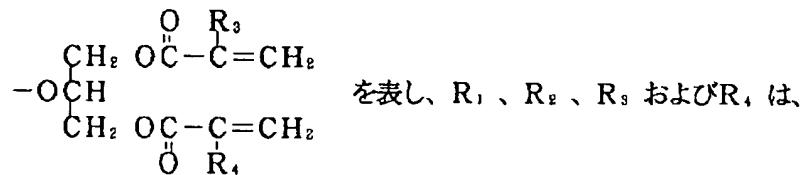
【請求項1】 一般式(1)(化1)で表される重合性*

*単量体。

【化1】



(式中、Rは $-\text{OCH}(\text{R}_2)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{R}_1)=\text{CH}_2$ または

を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、

各々独立して、水素原子またはメチル基を表す)

【発明の詳細な説明】

※【0003】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光及び熱硬化樹脂、塗料、接着剤、インキ等の原料として有用な、新規な重合性単量体に関するものである。

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透明な樹脂、塗料、接着剤等に使用でき、しかも、黄変性のないウレタンアクリレートである新規な重合性単量体を提供することである。

【0002】

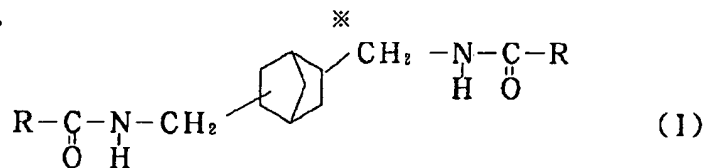
【0004】

【従来の技術】光及び熱硬化樹脂、塗料、接着剤、インキ等の原料としては、柔軟性、強靱性などが優れていることから、ウレタンアクリレートが広く使用されている。しかしながら、ウレタンアクリレートの原料であるトリレンジイソシアネートや、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等は黄変性があるため、これらを用いたウレタンアクリレートも透明な樹脂、塗料、接着剤などへの利用はできない。

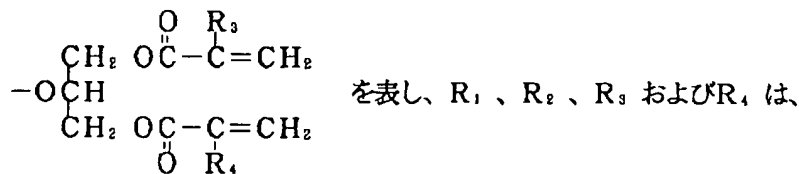
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、ビスクロ環を有する新規な重合性単量体を見出した。すなわち、本発明は、一般式(1)(化2)で表される重合性単量体に関するものである。

30 【0005】

【化2】



(式中、Rは $-\text{OCH}(\text{R}_2)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{R}_1)=\text{CH}_2$ または

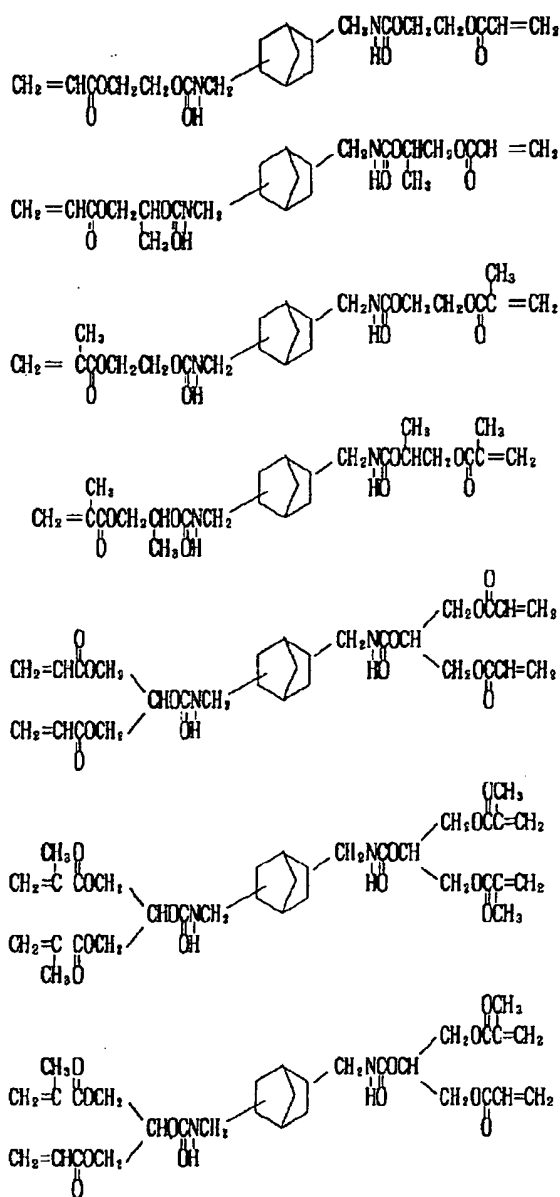
を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、

各々独立して、水素原子またはメチル基を表す)

本発明の重合性単量体としては、具体的には、下記の構造式(化3)で示される化合物が挙げられる。

【0006】

50 【化3】



【0007】これらの化合物は、ノルボルネンジソシアネート（NBDI）と、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート等のアクリレート化合物とを、無溶媒または溶媒中で反応させて得られるものである。溶媒としては、原料類と反応性を有しない溶媒であり、例えば、ヘキサン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等が用いられる。

【0008】反応の際のNBDIとアクリレート化合物との割合は、NBDI 1モルに対し、アクリレート化合物 1.8～2.2モル、好ましくは 1.9～2.1モルである。反応は、NBDIあるいはNBDIと溶媒の混合液にアクリレート化合物を滴下し、無触媒で、またはジブチルスズジラウレート

などのウレタン化促進触媒の存在下に反応させる。反応温度は30～90℃、好ましくは40～70℃である。ウレタン化促進触媒の使用量は、イソシアネート重量に対し、0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%である。反応終了後、反応液は、カラムクロマトグラフィー等により精製することにより、本発明の重合性モノマーを得ることができる。

【0 0 0 9】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。実施例中の部は重量部を表す。

实施例 1

ノルボルネンジイソシアネート20.6部、トルエン30部、ジブチルスズジラウレート 0.1部を混合し、反応温度を50℃に保ちながら、2-ヒドロキシエチルアクリレート

5

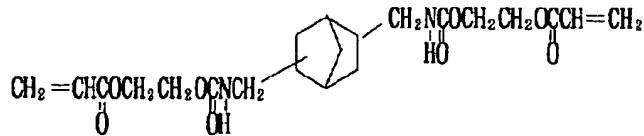
6

23.2部を30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応液を濃縮した。濃縮液はクロマトグラフ法により精製し、無色透明な下記構造式(化4)で示される単量体41.4部を得た。なお、 $^1\text{H-NMR}$ *

* NMR は下記(化5)の通りであった。

【0010】

【化4】



元素分析値 ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ として)

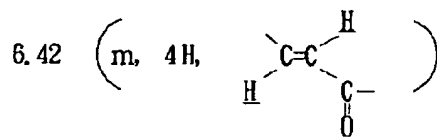
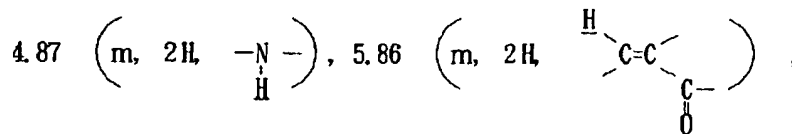
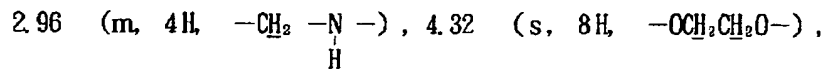
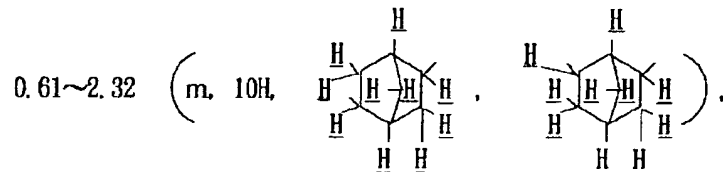
10※【化5】

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 分析値 (%) | 57.78 | 6.84 | 6.43 |
| 計算値 (%) | 57.52 | 6.90 | 6.39 |

【0011】

※

$^1\text{H-NMR}$ (δ : CDCl_3)



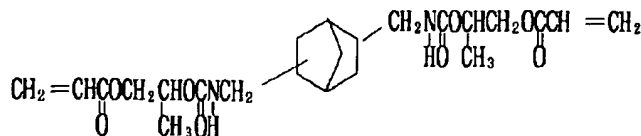
【0012】実施例2

実施例1の2-ヒドロキシエチルアクリレート23.2部を、2-ヒドロキシプロピルアクリレート26.0部に代える以外は、実施例1と同様にして、下記構造式(化6)★

★で示される単量体46.9部を得た。なお、 $^1\text{H-NMR}$ は下記(化7)の通りであった。

【0013】

【化6】



元素分析値 ($\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$ として)

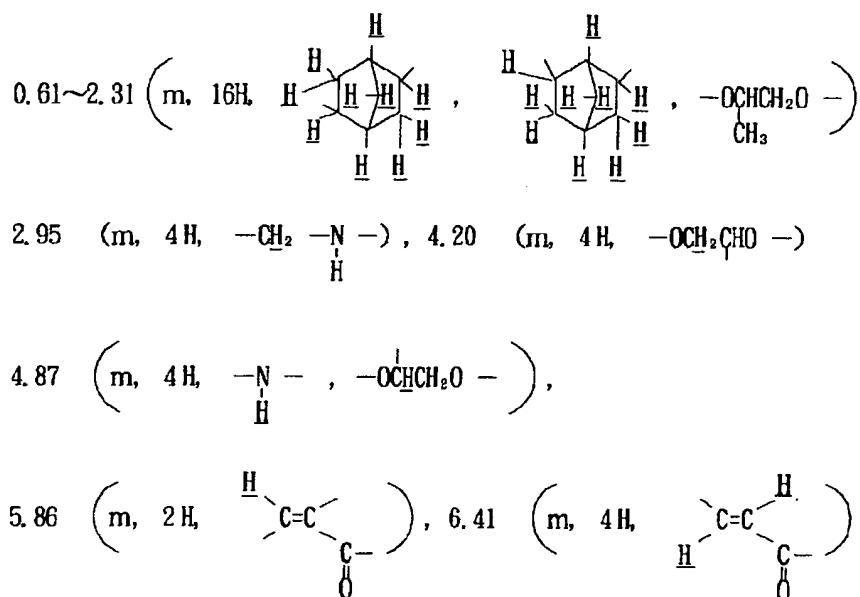
【化7】

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 分析値 (%) | 59.09 | 7.42 | 6.13 |
| 計算値 (%) | 59.21 | 7.35 | 6.00 |

【0014】

⁷
¹H-NMR (δ: CDCl₃)

8



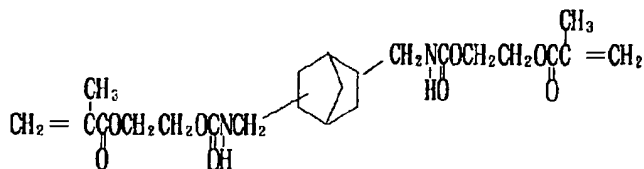
【0015】実施例3

実施例1の2-ヒドロキエチルアクリレート23.2部
 を、2-ヒドロキエチルメタアクリレート26.0部に代
 える以外は、実施例1と同様にして、下記構造式(化*

* 8) で示される単量体46.2部を得た。なお、¹H-NM
 Rは下記(化9)の通りであった。

【0016】

【化8】

元素分析値 (C₂₃H₂₄N₂O₈として)

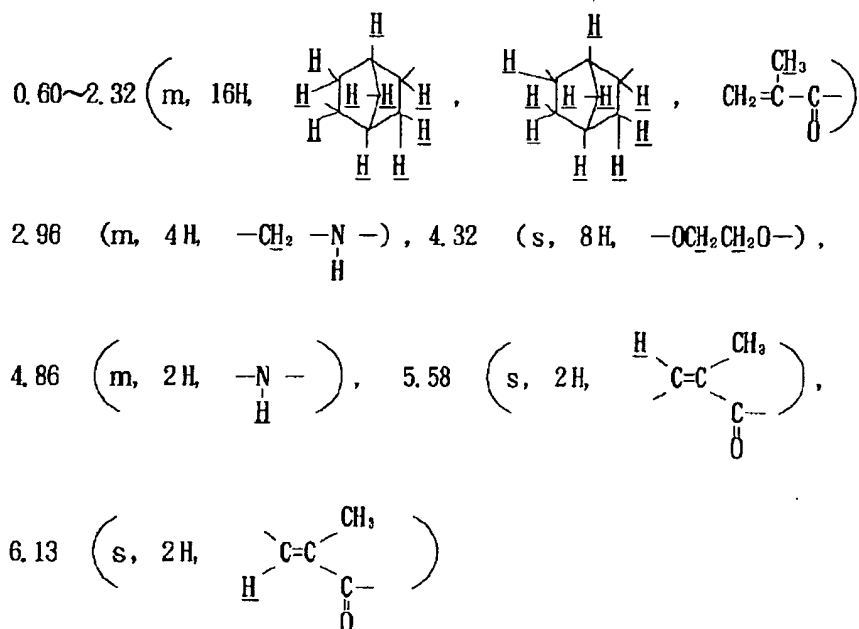
【化9】

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 分析値 (%) | 59.23 | 7.29 | 6.08 |
| 計算値 (%) | 59.21 | 7.35 | 6.00 |

【0017】

⁹
¹H-NMR (δ: CDCl₃)

10



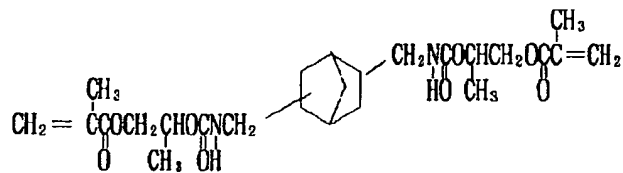
【0018】実施例4

実施例1の2-ヒドロキシアクリレート23.2部
 を、2-ヒドロシプロピルメタクリレート28.8部に代
 える以外は、実施例1と同様にして、下記構造式(化1*

*0)で示される単量体49.8部を得た。なお、¹H-NM
 Rは下記(化11)の通りであった。

【0019】

【化10】



元素分析値 (C₂₅H₃₈N₂O₈として)

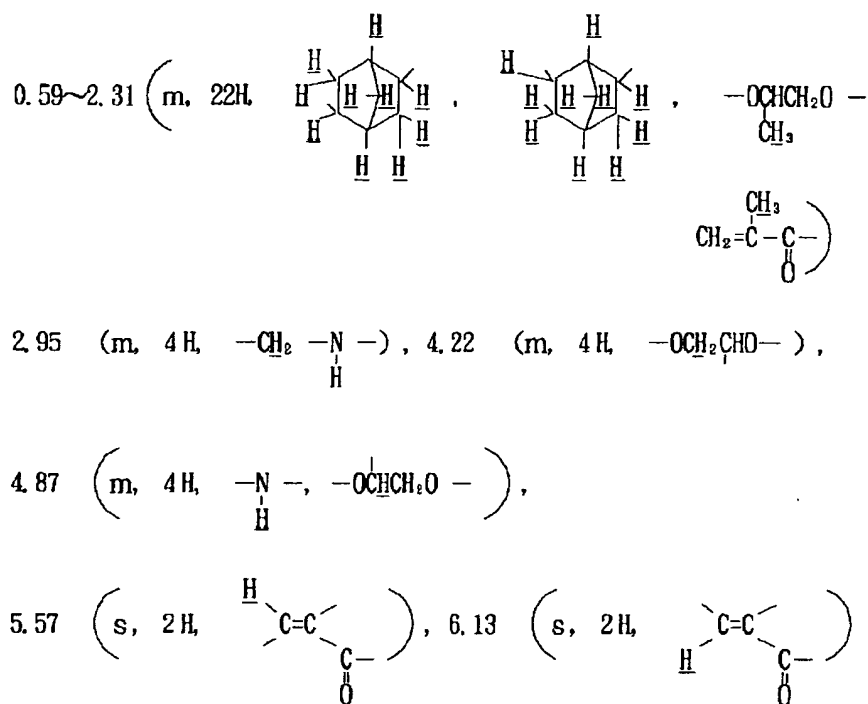
【化11】

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 分析値 (%) | 60.69 | 7.82 | 5.58 |
| 計算値 (%) | 60.71 | 7.74 | 5.66 |

【0020】

11
 $^1\text{H-NMR}$ (δ : CDCl_3)

12



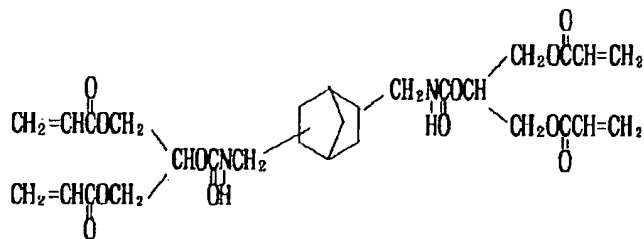
【0021】実施例5

実施例1の2-ヒドロキシアクリレート23.2部
 を、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロイルオキシプロ
 パン40.0部に代える以外は、実施例1と同様にして、下*

*記構造式(化12)で示される単量体61.4部を得た。な
 お、 $^1\text{H-NMR}$ は下記(化13)の通りであった。

【0022】

【化12】

元素分析値 ($\text{C}_2, \text{H}_3, \text{N}_2, \text{O}_2$ として)

【化13】

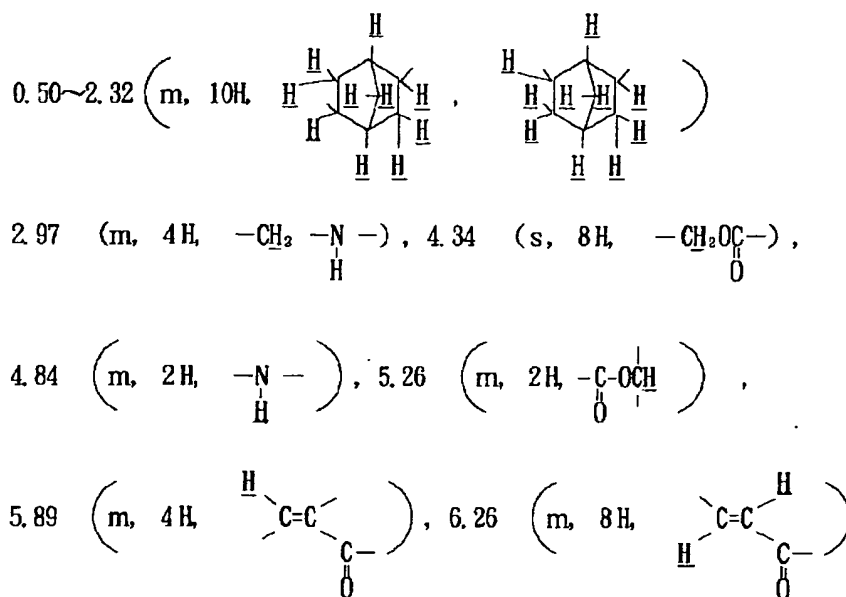
| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 分析値 (%) | 57.46 | 6.42 | 4.55 |
| 計算値 (%) | 57.42 | 6.31 | 4.62 |

【0023】

40

13
 $^1\text{H-NMR}$ (δ : CDCl_3)

14



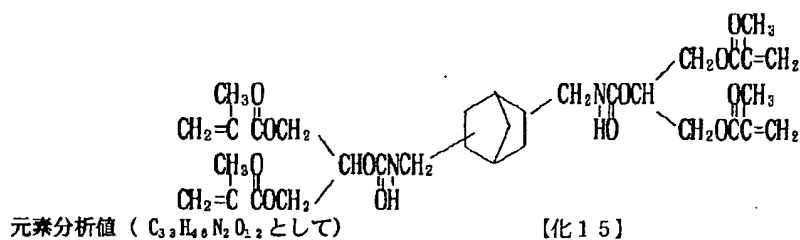
【0024】実施例6

実施例1の2-ヒドロキシアクリレート23.2部を、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタアクリロイルオキシプロパン45.6部に代える以外は、実施例1と同様にし、下記構造式(化14)で示される単量体66.3部を得*

*た。なお、 $^1\text{H-NMR}$ は下記(化15)の通りであった。

【0025】

【化14】



【化15】

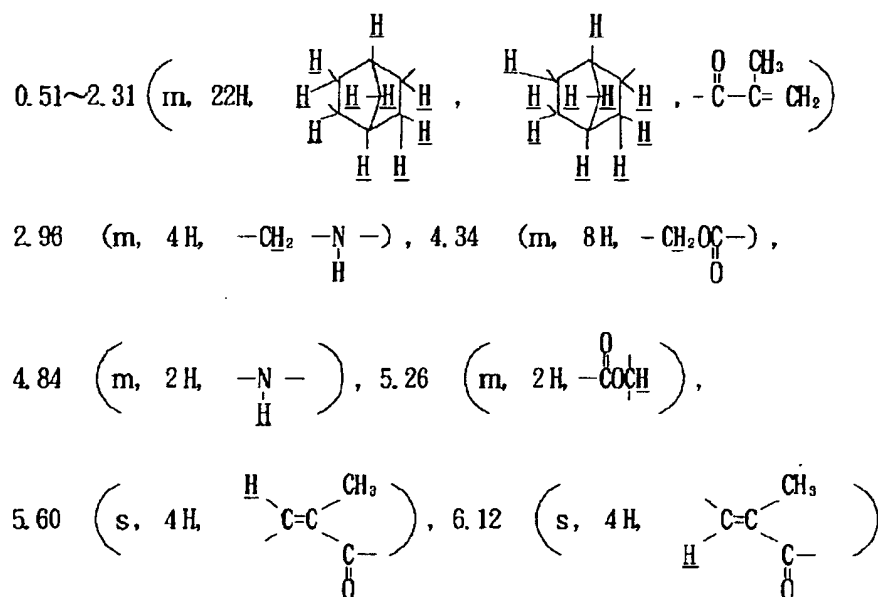
| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 分析値 (%) | 59.88 | 7.14 | 4.16 |
| 計算値 (%) | 59.81 | 7.00 | 4.23 |

【0026】

15

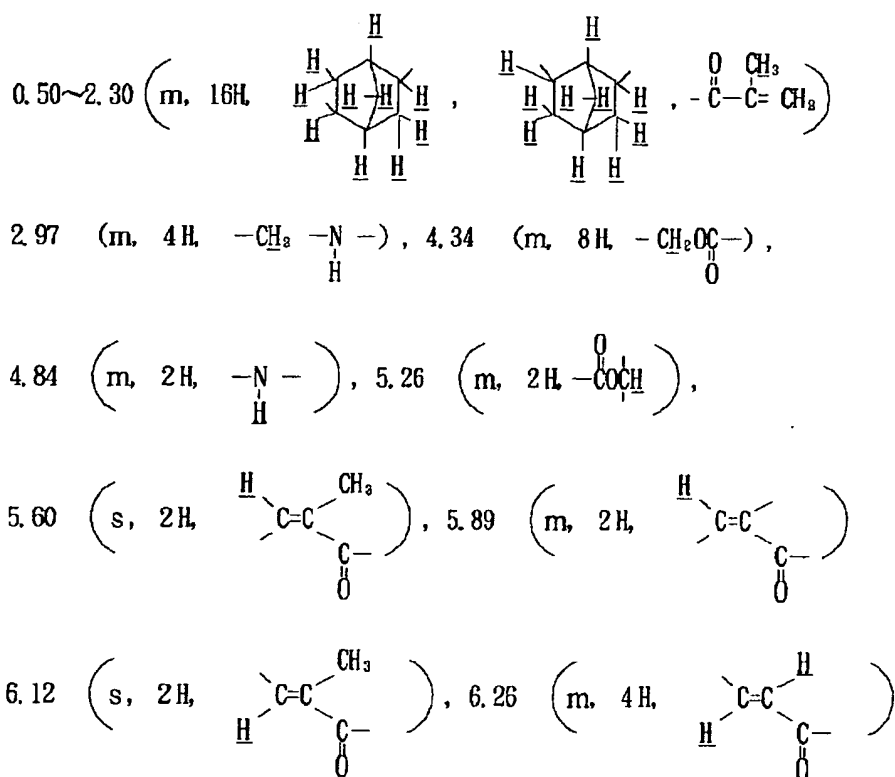
 $^1\text{H-NMR}$ (δ : CDCl_3)

16



¹⁷
¹H-NMR (δ: CDCl₃)

¹⁸



【0030】参考例1

実施例1の単量体50部に1, 6-ヘキサジオールジアクリレート10部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.1部を溶解混合し、濾過、脱泡後、2枚の板ガラスと塩化ビニールのガasketで構成されたモールドに注入し、40℃から100℃まで、24時間かけて昇温して重合を行った。その後、冷却し、モールドから離型して、表面が平滑で、透明な3mm厚の樹脂板を得た。この樹脂板の光線透過率は89%であり、鉛筆硬度(JIS-K-5400法による)は2Hであり、耐薬品性(イソプロパノールおよびトルエンに、室温で

24時間浸漬後、HBの鉛筆で引っかき傷の出来ないものを良好とする)が良好で、金切ノコギリによる切断が可能であった。さらに、この板をサンシャインウェザロメーター(JIS-B-7753による)にて100時間暴露後、色相の変化を目視にて観察したが、変化は認められなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明の新規重合性モノマーを用いた樹脂は、柔軟性、強靱性に優れ、かつ耐黄変性を有していることから、光学用樹脂等の透明樹脂、透明な塗料、接着剤、インク等の原料に適している。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.